Ueber

die Uebermangansäure

und

die Ueberchromsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

AN DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

VON

HERMANN ASCHOFF

AUS HERFORD.

AGAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Berlin.

Druck von Gustav Schade.

Marienstr. 10.

1861.

Seinem hochverehrten Lehrer,

Herrn

Geheimen Medicinal-Rath Professor

Dr. E. MITSCHERLICH

als geringes Zeichen

seiner Verehrung und Dankbarkeit

der Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0119

In den Comptes rendus (T. 50 Nr. 14, S. 694) hat T. L. Phipson als das Resultat zahlreicher Analysen die Mittheilung gemacht, dafs das als übermangansaures Kali bekannte Salz nicht die bis jetzt für dasselbe angenommene Zusammensetzung ($KO, Mn^2 O^7$) habe, sondern dafs es, entsprechend dem sauren chromsauren Kali, die wasserfreie saure Verbindung des Kali mit der Mangansäure ($KO, 2Mn O^3$) sei. Obgleich die Untersuchungen meines hochgeehrten Lehrers, des Herrn Geheimrath Mitscherlich (s. Poggendorf's Annalen, Bd. 25, S. 287 u. f.) die Existenz der Uebermangansäure, ihre Zusammensetzung und die ihrer Salze aufser Frage gestellt haben, so war diese Angabe doch die Veranlassung, einige vergleichende Versuche über die Zusammensetzung der Mangansäure und der Uebermangansäure anzustellen, um so mehr, weil die Isomorphie der mangansauren und schwefelsauren, der übermangansauren und überchlorsauren Salze der einzige Anhaltspunkt für eine Vergleichung der Verbindungen des Chlors, Schwefels und der verwandten Körper mit den Verbindungen des Mangans und anderer Metalle, und für die richtige Festsetzung der Anzahl von Atomen dieser Körper in ihren Verbindungen ist. Ich verweise

in dieser Hinsicht auf den Ausspruch des Herrn Geh. Rath Mitscherlich (a. a. O. S. 302), dem ich bei dieser Gelegenheit für seinen gütigen Rath, mit welchem er mich stets bei meinen Arbeiten unterstützte, meinen Dank ausspreche.

So interessant und einfach auch die Uebereinstimmung der Chromsäure mit der Mangansäure nach der Annahme Phipson's im ersten Augenblicke erscheint, so genügen dennoch die von ihm gegebenen Erklärungen der Umwandlung der violetten Lösung seines sauren Salzes in die grüne des neutralen durch Sättigung des einen Atoms Mangansäure durch Kali, und der grünen Lösung in die violette dadurch, dafs einfach ein Atom einer anderen Säure ein Atom Kali neutralisirt, keineswegs; wir würden dann z. B. die Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat im letzteren Falle, sowie mehrere andere Erscheinungen ebensowenig erklären können, wie die Chemiker, welche vor Mitscherlich das Chamäleon untersuchten. Die grofse Schwierigkeit, sowohl das mangansaure, als das übermangansaure Kali rein darzustellen, sowie auch die Unkenntnifs genauer Methoden, den Sauerstoffgehalt zu bestimmen, waren der Grund der bis dahin so sehr variirenden Angaben über die Zusammensetzung dieser Verbindungen. Chevreul, der erste, welcher nach Scheele, dem Entdecker des Mangans, eine Erklärung über dieselbe zu geben versuchte, (Annal. de chim. et phys. T. 4, p. 42) sagt: „L'oxide du caméléon vert est sans doute au même degré d'oxidation que l'oxide du caméléon rouge, et cet oxide contient plus d'oxigène que celui des sels de manganése qui sont incolores"; doch glaubt

er annehmen zu müssen, dafs das Oxyd des Chamäleons weniger Sauerstoff enthalte, als das in der Natur vorkommende Oxyd des Mangans, das Mangansuperoxyd. Chévillot und Edwards (Annal. de chimie et phys. T. 4, p. 287, T. 8, p. 337) fanden hingegen, dafs beim Glühen von Aetzkali mit Braunstein Sauerstoff absorbirt werde, dafs diese Sauerstoff-Aufnahme dem Braunstein zuzuschreiben sei, dafs im krystallisirten übermangansauren Kali, welches sie zuerst darstellten, das Mangan daher auf einer höheren Oxydationsstufe sich befinde, als in den bis dahin bekannten Oxyden; sie erklären dies Salz für ein manganésiate de potasse neutre, welches durch einen Ueberschufs von Alkali verschiedene Verbindungen mit demselben bildet, entsprechend den Farbennüancen, welche beim Uebergange der rothen Lösung in die grüne entstehen. Forchhammer (Neues Journ. der Pharm. v. Trommsdorff, Bd. 6, S. 277) sprach die Vermuthung aus, dafs die Verschiedenheit der Farbe des Chamäleons nicht von der Menge des Kali's abhängt, sondern von der des Sauerstoffs; er schlofs dies aus dem einfachen Versuche, dafs die rothe Farbe der Lösung nicht sogleich durch reines Kali, wohl aber nach Zusatz von einem Tropfen Alkohol in die grüne überging, und ein weiterer Zusatz von Alkohol die Reduction bis zum Oxyde bewirkte, dafs ferner bei Zusatz von kohlensaurem Manganoxydul zu der alkalischen rothen Flüssigkeit, diese grün wurde unter gleichzeitiger Oxydation des Manganoxyduls zu Oxyd; er nennt daher acide manganeseux die Säure des grünen Chamäleons, acide manganésique die des rothen, und fand in ersterer auf 100 Th. Mangan 96,847 Th. Sauerstoff,

in letzterer 132 Th. Sauerstoff. — Fromherz (Schweiggers Jahrbuch d. Chem. u. Physik, Bd. 11, S. 257 u. f.) trat der Ansicht Chevillots und Edwards bei, erklärte das rothe Chamäleon für das neutrale, das grüne für das basische Salz; er giebt an, krystallisirte Uebermangansäure erhalten zu haben, indem er in Wasser suspendirten mangansauren Baryt durch Kohlensäure zersetzte, den noch gelösten Baryt durch Schwefelsäure ausfüllte, und die Flüssigkeit bei gelinder Wärme concentrirte; er fand für dieselbe die Zusammensetzung von 100 Th. Mangan und 70,262 Th. Sauerstoff bei einem Wassergehalte von 8,411 pCt. — Unverdorben (Poggendorf's Annalen, Bd. 7, S. 322) folgert aus seinen Versuchen dieselbe Zusammensetzung für diese sogenannte Mangansäure, in 100 Th. = 41,26 Sauerstoff und 58,74 Mangan, für das krystallisirte übermangansaure Kali in 100 Th. = 52,44 Mangansäure, 25,63 Kali und 21,93 Wasser, und giebt letzterem die Formel $\ddot{K}\ddot{\ddot{M}} + 9$ aq. — Die Entdeckung der Isomorphie feierte auch hier einen Triumph; gut ausgebildete Krystalle von mangansaurem Kali, in der Form vollkommen übereinstimmend mit dem schwefelsauren, selensauren, chromsauren Kali liefsen Mitscherlich auf die Zusammensetzung der Mangansäure schliefsen, die Isomorphie des überchlorsauren Kali's mit dem übermangansauren auf die Zusammensetzung dieser Säure, und die genaue Untersuchung beider bestätigte diesen Schlufs vollkommen. Die Entdeckung, dafs sowohl das mangansaure, wie das übermangansaure Kali beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure sich in Sauerstoff und Mangansuperoxyd zersetzt, machte es Mitscherlich mög-

der Glocke der Luftpumpe lassen sich gröfsere, sehr gut ausgebildete Krystalle von der Form des schwefelsauren Kalis erhalten (s. Mitscherlich a. a. O.); ihre Farbe ist so intensiv, dafs selbst die kleinsten Krystalle fast schwarz und undurchsichtig erscheinen; sie besitzen einen ausgezeichneten metallischen Glanz, den sie beim Liegen an der Luft bald verlieren, worauf sie matt dunkelgrün erscheinen; ihr Pulver ist dunkelgrün; es sind dies offenbar dieselben Krystalle, welche Mitscherlich und auch Zwenger (Annalen d. Chemie und Pharm. Bd. 91, S. 46) dargestellt und untersucht haben.

Die Unbeständigkeit des neutralen mangansauren Kalis ist bekannt; unverändert besteht es in Lösung nur sehr kurze Zeit, und in viel kochendes, völlig luft- und kohlensäure-freies destillirtes Wasser eingetragen, löst es sich sogleich mit violetter Farbe unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat. Dasselbe, was das Wasser bei dem neutralen Salze bewirkt, bewirken Säuren in der alkalischen Lösung; die Angabe (Berzelius Lehrbuch und Handwörterbuch der reinen und angew. Chemie) „Setzt man überschüssiges Kali zu der Lösung des übermangansauren Kalis hinzu, so werden die Lösungen grün, indem sich mangansaures Kali bildet; es entweicht aber kein Sauerstoff, denn sobald man das Kali wieder durch eine Säure sättigt, so wird die Lösung wieder roth, ohne dafs sich Superoxyd abscheidet; vielleicht bildet sich hierbei Wasserstoffsuperoxyd;“ — kann ich nicht bestätigen; es ist mir nie gelungen, die Umwandlung auf diese Weise ohne Abscheidung von Superoxyd zu erreichen; Wasserstoffsuperoxyd kann übrigens nicht neben Mangansäure be-

stehen. Die Einwirkung von Säuren auf die Lösung des mangansauren Kalis kann man am besten an der der Kohlensäure verfolgen, weil diese auf die Lösung des übermangansauren Salzes keinen Einfluſs hat; ein mehrere Stunden lang fortgesetztes Durchleiten von Kohlensäure durch eine Lösung von übermangansaurem Kali bewirkte durchaus keine Zersetzung desselben. — Durch folgende zwei Versuche ermittelte ich daher den Procefs, welcher beim Uebergange der Lösung des mangansauren Salzes in die des übermangansauren vor sich geht.

1. Versuch. 1,8447 Gramm übermangansaures Kali wurden durch Kali zu mangansaurem Salze reducirt, und durch die Lösung des Rückstandes wurde Kohlensäure geleitet, bis die Farbe derselben rein violett geworden war; das sich hierbei abscheidende braune Pulver wurde vermittelst Filtration durch Asbest von der Flüssigkeit getrennt. Die entstandene Lösung des übermangansauren Kalis oxydirte 15,0479 Gr. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak; der braune Niederschlag, in eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Eisendoppelsalzes gebracht, oxydirte 3,1605 Gramm desselben. — 1,8447 Gramm übermangansaures Kali liefern durch die Reduction mit Kali 2,3006 Gramm mangansaures Kali. Setzen wir den Fall, dafs das Zerfallen der Mangansäure in Uebermangansäure und Mangansuperoxyd auf die einfachste Weise stattfindet, dafs $3\,Mn\,O^3$ $Mn^2\,O^7$ und $Mn\,O^2$ geben, so liefern diese 2,3006 Gramm mangansaures Kali 1,2297 Gramm übermangansaures Kali, entsprechend 15,2316 Gramm des Eisendoppelsalzes, und 0,3385 Gramm Mangansuper-

oxyd, entsprechend 3,0459 Gramm des Eisendoppelsalzes. Der Unterschied zwischen diesen berechneten und den durch den Versuch gefundenen Mengen des oxydirten schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks ist aufserordentlich gering; dafs unbedeutend mehr Mangansuperoxyd erhalten wurde, rührt jedenfalls nur von der Unmöglichkeit her, organische Substanzen absolut fern zu halten.

2. Versuch. 1,5814 Gramm übermangansaures Kali, nach der Reduction mit Kali ebenso mit Kohlensäure behandelt, wie beim ersten Versuche, lieferten eine Lösung von übermangansaurem Kali, welche 2,065 Gr. Oxalsäure oxydirte, und Mangansuperoxydhydrat, welches 0,4205 Gramm Oxalsäure oxydirte. 1,5814 Gr. übermangansaures Kali liefern 1,9722 Gramm mangansaures Kali, welche bei der Zersetzung nach obiger Annahme 1,0542 Gramm übermangansaures Kali, entsprechend 2,098 Gramm Oxalsäure, und 0,2902 Gramm Mangansuperoxyd, entsprechend 0,419 Gramm Oxalsäure, geben. Die Resultate des Versuchs stehen auch hier den berechneten sehr nahe.

Sowohl aus der Bestimmung des Mangans und des Kalis, wie aus der des Sauerstoffs ergiebt sich die Zusammensetzung des Salzes als KO, Mn^2O^7;

		berechnet	gefunden
1 At. Kali	588,86	29,77	29,723
2 At. Mangan . . .	689,36	34,85	34,941
7 At. Sauerstoff . .	700,00	35,38	35,38
	1978,22	100,00	100,044

Die aus der Formel KO, 2 MnO^3 berechnete Zu-

		berechnet
1 At. Kali	588,86	31,35
2 At. Mangan . . .	689,36	36,69
6 At. Sauerstoff . .	600,00	31,96
	1878,22	100,00

würde ganz andere Resultate der Analysen erfordern. Wird durch dieselben also zunächst die Existenz und die Zusammensetzung der Uebermangansäure bestätigt, so beweisen sie ferner, dafs die Umänderung der violetten Lösung in die grüne des mangansauren Kalis von der Entwickelung von einem Atom Sauerstoff begleitet ist, dafs endlich die Umänderung der grünen Lösung in die violette nicht auf die von Phipson angegebene Weise, dafs Kohlensäure dem mangansauren Kali die Hälfte des Kalis entzieht ($2\,\dot{K}\,\ddot{M}n$ und $\ddot{C} = \dot{K}\,\ddot{M}n^2$ und $\dot{K}\ddot{C}$), sondern wie oben angeführt, unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat ($3\,\dot{K}\,\ddot{M}n$ und $2\,\ddot{C} = \dot{K}\,\dddot{M}n$ und $\ddot{M}n$ und $2\,\dot{K}\ddot{C}$) vor sich geht.

Die Isolirung der Uebermangansäure in ihrer Lösung gelingt leicht, wenn man aus der Lösung des Barytsalzes durch die genau hinreichende Menge Schwefelsäure den Baryt ausfällt, wie es Mitscherlich vorschlug; er zeigte zugleich, dafs sie beim Abdampfen dieser Lösung schon bei 30—40° in Mangansuperoxydhydrat und Sauerstoff zerfalle, dafs daher die krystallisirte Mangansäure, welche Fromherz auf dem bereits angeführten Wege erhalten hatte, übermangansaurer Baryt gewesen sei. Auch mir gelang es bei wiederholten Versuchen nicht, auf diese Weise krystallisirte Uebermangansäure zu erhalten, die Zersetzung des in Wasser

suspendirten mangansauren Baryts, welcher durch Glühen von salpetersaurem Baryt und Braunstein bereitet ist, durch Kohlensäure gelingt übrigens nur sehr unvollkommen; bei weitem leichter findet sie bei Anwendung des mangansauren Baryts statt, welchen man durch Fällen von mangansaurem Kali mit Chlorbaryum erhält.

Die wasserfreie Uebermangansäure erwähnt Thénard (Comt. rend. a. a. O.) kurz, ohne indefs ihre Darstellung anzuführen. Nach zahlreichen Versuchen ist es mir gelungen, sie leicht auch in gröfserer Menge zu isoliren; es ist nothwendig, vollkommen reines, namentlich von Chlorverbindungen, welche das käufliche Salz stets enthält, durch wiederholtes Umkrystallisiren befreites übermangansaures Kali dazu anzuwenden, weil sonst andere, unten zu erwähnende Erscheinungen sich zeigen. Wöhler (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 10, S. 373) fand, dafs beim Uebergiefsen gröfserer Mengen von übermangansaurem Kali mit concentrirter Schwefelsäure Flammen aus der Masse hervorbrechen, und unter Sauerstoffentwickelung Manganoxyd in Flocken umherfliegt. Vermeidet man jede Erhitzung und verfährt umgekehrt, so dafs man in die durch eine Kältemischung abgekühlte Schwefelsäure von 1,845 spec. Gew. das übermangansaure Kali nach und nach einträgt, so kann man ohne irgend eine Gefahr der Explosion gröfsere Quantitäten beider mischen; ich habe auf diese Weise bis zu zwanzig Gramm übermangansaures Kali auf einmal zur Darstellung der Säure verwendet. Das Salz löst sich leicht und vollständig ohne Gasentwickelung in der Schwefelsäure mit intensiv olivengrüner Farbe

auf; gleichzeitig bilden sich ölartige Tropfen, welche in der Flüssigkeit untersinken, also ein bedeutend gröfseres specifisches Gewicht, als das Schwefelsäurehydrat haben, in reichlicher Menge. Dafs in dieser olivengrünen Lösung die Uebermangansäure unzersetzt enthalten ist, sieht man leicht, wenn man sie vorsichtig in Wasser tröpfelt; sie vertheilt sich in demselben mit der violetten Farbe der übermangansauren Salze ohne Trübung. Erst nach längerem Stehen, sowie beim gelinden Erwärmen der syrupsdicken Flüssigkeit entwickelt sich reichlich Sauerstoff, und es scheidet sich eine niedere Oxydationsstufe des Mangans, wahrscheinlich Mangansuperoxyd, ab.

Ganz wie das übermangansaure Kali verhält sich auch das mangansaure: auch hier ist das Eintragen in die Schwefelsäure völlig gefahrlos; die Lösung findet mit derselben olivengrünen Farbe statt unter gleichzeitiger Abscheidung von Mangansuperoxyd, indem sich die Mangansäure vollständig in dieses und Uebermangansäure zerlegt. Das übermangansaure Silberoxyd, welches leicht frei von Chlorverbindungen zu erhalten ist, zeigt diese Erscheinungen nicht auf dieselbe Weise: es findet hier eine fast vollständige Zersetzung der Uebermangansäure in dem Mafse, wie sie sich ausscheidet, statt.

Die ölartig von der übrigen Flüssigkeit sich abscheidenden und daher mechanisch leicht zu trennenden Tropfen sind die wasserfreie Uebermangansäure. Sie bildet eine dunkelrothbraune Flüssigkeit, welche bei — 20° noch nicht fest wird. Sie ist aufserordentlich unbeständig; der Luft ausgesetzt, steigen fortwährend

Bläschen von Sauerstoffgas aus ihr auf, welche durch Fortreifsen von Säure in der Luft violette Nebel bilden. Sie zieht gleichzeitig sehr rasch Feuchtigkeit aus der Luft an, und zersetzt sich auch in der so entstandenen concentrirten Lösung rasch; tröpfelt man sie in Wasser, so löst sie sich allmählig in demselben mit der schönen violetten Farbe ihrer Salze unter Wärmeentwickelung, welche leicht eine theilweise Zersetzung hervorruft. Am deutlichsten zeigt sich letztere Erscheinung, wenn man die Uebermangansäure in einem Reagensglase mit etwa der gleichen Menge Wasser übergiefst: es erfolgt bald eine aufserordentlich lebhafte Gasentwickelung, und die Temperatur steigt allmählig so hoch, dafs eine ähnliche Zersetzung, wie beim Erwärmen der wasserfreien Säure stattfindet. Auch die mit einer gröfseren Menge Wasser bereitete Lösung ist so unbeständig, dafs ein einmaliges Abdampfen zur Trockne im Wasserbade genügt, sie völlig unter Sauerstoffentwickelung und Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat zu zersetzen. Dafs sie sich in Schwefelsäurehydrat in gröfserer Menge ohne Zersetzung mit olivengrüner Farbe löst, folgt schon aus der Beschreibung ihrer Darstellung. — Aufserordentlich leicht giebt die wasserfreie Säure beim Erwärmen einen Theil ihres Sauerstoffes ab; in einem mit einer Luftpumpe verbundenen Destillationsapparate liefs sie sich im Wasserbade bis zu 65° erhitzen, ohne dafs sich im luftleeren Raume eine Spur von Dämpfen zeigte; übersteigt die Temperatur des Wasserbades 65°, so erfolgt eine heftige mit Feuererscheinung verbundene Detonation unter Zerschmetterung der Gefäfse, deren Wandungen mit einer braunen Schicht von Manganoxyd

überzogen werden. Es erklärt sich hiernach die mit Feuererscheinung verbundene Zersetzung des übermangansauren Kalis beim Uebergiefsen mit Schwefelsäure, bei welcher gleichfalls Manganoxyd umhergeworfen wird, durch die hohe Temperatur, welche bei dieser Zersetzung entsteht. Die aufserordentlich kräftig oxydirende Wirkung der wasserfreien Uebermangansäure ruft bei allen Oxydationen, welche wir ohne Gefahr bei der wässrigen Lösung beobachten, eine erhöhte Temperatur und dadurch eine Zersetzung der Säure mit Feuererscheinung hervor. Fein zertheilter Schwefel, sowie Phosphor in die Säure eingetragen bewirken sofort die heftigsten Explosionen; ein Tropfen der Säure in einen mit Aetheringas, Wasserstoffgas, Schwefelwasserstoffgas gefüllten Cylinder, in eine mit Aether oder Alkoholdampf gefüllte Flasche gebracht, bewirkt die heftigsten Detonationen, meist unter Zerschmetterung der Gefäfse; Schwefelkohlenstoff mit der Säure zusammengebracht, entzündet sich sofort; Kohle, sowie jede organische Substanz ruft Zersetzung unter Feuererscheinung hervor, die leiseste Berührung mit Papier zum Beispiel bewirkt sogleich heftige Explosion. Durch Contact bewirken, wie es auch Thénard erwähnt, fein zertheilte Körper, wie Silberoxyd, Manganoxyd, Mangansuperoxydhydrat etc. dasselbe schon bei niederer Temperatur.

Da der Sauerstoff bei der freiwilligen allmähligen Zersetzung der Säure schon bei niederer Temperatur frei wird, so hat er auch die Eigenschaften des Ozons; schwach tritt daher auch sogleich der Geruch nach demselben auf, wenn man das übermangansaure Kali in die Schwefelsäure einträgt; die gewöhn-

lichen Reagentien, Papier mit Jodkaliumlösung und Stärkekleister, oder mit Guajakharzlösung getränkt, zeigen seine Gegenwart sogleich; schon die Chemiker, welche vor Mitscherlich die übermangansauren Salze untersuchten, wie Forchhammer, Fromherz, bemerkten „einen elektrischen Geruch“ beim Abdampfen der Säurelösung, sowie bei Einwirkung des Sonnenlichts auf dieselbe; ebenso bemerkte Bertazzi (Jahresberichte über Chemie für 1855, S. 287) den Ozongeruch bei Zersetzung der Lösung des mangansauren Kalis mit verdünnter Schwefelsäure; er zeigt sich stets bei der allmähligen Zersetzung sowohl der wasserfreien Säure, wie der wässrigen Lösung.

Die Analyse der wasserfreien Säure führte ich auf dieselbe Weise, wie die des übermangansauren Kalis aus.

1. Versuch. 0,5085 Gramm, in eine Glaskugel eingeschlossen, wurden in eine überschüssiges Eisenoxydul enthaltende, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, die sich in einem Kolben befand, gebracht, der Kolben zugeschmolzen, und die Glaskugel durch Schütteln zerbrochen. Die Zerlegung fand also ohne Entweichen von Sauerstoffgas statt; es waren 9,010 Gramm des Eisendoppelsalzes oxydirt. Da ein Atom Uebermangansäure 10 Atome Eisenoxydul oxydirt, so entspricht (1389,36 : 24500 = 1 : 17,633) 1 Gramm Uebermangansäure 17,633 Grammen schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks, also 0,5085 Gramm = 8,968 Gramm des Eisensalzes.

2. Versuch. 0,6445 Gramm Uebermangansäure, auf dieselbe Weise behandelt, oxydirten 11,298 Gramm

schwefelsaures Eisenoxydul - Ammoniak. 1 : 17,633 = 0,6445 : 11,366.

3. Versuch. Zur Bestimmung des Mangans wurden 0,544 Gramm Uebermangansäure in Wasser gelöst, die Lösung durch Salzsäure zersetzt, und das Mangan kochend durch kohlensaures Natron gefällt. Das Gewicht des durch Glühen des kohlensauren Manganoxyduls entstandenen Manganoxyduloxyds betrug 0,3755 Gramm = 0,2707 Gramm Mangan = 49,76 pCt.

Die Zusammensetzung der Uebermangansäure ergiebt sich also:

		berechnet	gefunden
2 At. Mangan	= 689,36	49,61	49,76
7 At. Sauerstoff	= 700,00	50,39	50,39
	1389,36	100,00	100,15

Andere Erscheinungen treten ein, sobald das mangansaure oder übermangansaure Kali Chlorverbindungen enthält. Dumas (Annales de Chimie et Physique T. 36, p. 81, im Jahre 1827) hat auf eine dann entstehende flüchtige Mangan - Verbindung aufmerksam gemacht, welche er durch Uebergiefsen von übermangansaurem Kali mit Schwefelsäure und Zusatz von Kochsalz erhielt. Er beschreibt sie als grünlich-braunes, bei — 15 bis 20° zu einer ebenso gefärbten Flüssigkeit condensirbares Gas. Eine Analyse hat er nicht ausgeführt, doch ist diese Verbindung als der Uebermangansäure entsprechend, aus 2 Atomen Mangan und 7 Atomen Chlor zusammengesetzt in den Lehrbüchern angeführt. Die von ihm angegebenen Erscheinungen treten sowohl bei übermangansaurem, wie bei mangansaurem Kali nach Zusatz von Schwefelsäure und Kochsalz hervor;

ebenso wenn man die wasserfreie Säure in concentrirte Schwefelsäure einträgt und Kochsalz hinzufügt; namentlich beim gelinden Erwärmen der Mischungen bis 30—40° füllen sich die Gefäfse mit dem dunkelgrünlich braunen Gase, welches durch die geringste Menge Feuchtigkeit in Uebermangansäure, Mangansuperoxyd und Chlor, höchst wahrscheinlich im ersten Augenblick in Uebermangansäure und Salzsäure zersetzt wird. Kommt daher das Gas mit feuchter Luft in Berührung, so bilden sich sogleich purpurrothe Nebel, die sich an den Gefäfswänden verdichten; die von verschiedenen Chemikern, wie Unverdorben, Hühnefeld, angegebene Isolirung der Uebermangansäure durch ihre Verflüchtigung beim Erhitzen eines Gemisches von Schwefelsäure und übermangansaurem Kali, beruht jedenfalls zum Theil auf der Bildung dieser Chlorverbindung, zum Theil darauf, dafs der sich entwickelnde Sauerstoff etwas Uebermangansäure mechanisch fortrifs. Der Geruch des Gases ist eigenthümlich, an Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff erinnernd, verschieden von dem sich stets zeigenden Ozongeruche; es wirkt heftig auf die Respirationsorgane, so dafs schon die geringste Beimengung von Chlorverbindungen im übermangansauren Kali auf diese Weise erkannt wird. Leider konnte ich durch Verdichtung des Gases nur sehr unbedeutende Mengen der flüchtigen Verbindung erhalten, so dafs eine Analyse derselben nicht möglich war; ebensowenig kann man das Gas in Wasser leiten, weil sich gleichzeitig noch freies Chlor entwickelt. Den einzigen Anhaltepunkt gewährt hier die sich gleichfalls als ölige Tropfen abscheidende Verbindung, welche,

wenn sie auch keine bestimmte Zusammensetzung hat, doch so viel von der Chlorverbindung enthält, dafs ein Schlufs auf die Zusammensetzung derselben möglich ist. Sie hat die Farbe und die physikalischen Eigenschaften der Uebermangansäure, stöfst aber an feuchter Luft dichte violette Nebel aus; ihre Zersetzung durch Wasser erfolgt bei weitem lebhafter, wie die Lösung der Uebermangansäure, und ist am meisten der des Phosphoroxychlorids vergleichbar: es entweicht dabei stets Chlor durch Einwirkung der gebildeten Salzsäure auf die Uebermangansäure, weshalb auch sogleich in der Flüssigkeit ein Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat erfolgt. Beim Erhitzen im Wasserbade erfolgt Detonation bei derselben Temperatur, wie bei der Uebermangansäure, doch entweichen bis dahin fortwährend die erwähnten grünlich-braunen Dämpfe. Die Analyse habe ich mit den bei der Analyse der Uebermangansäure angegebenen Vorsichtsmafsregeln nach derselben Methode ausgeführt; ich wandte dazu die Verbindung an, welche ich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf mangansaures Kali und Kochsalz erhielt.

1. Versuch. 0,4719 Gramm oxydirten 6,5783 Gramm schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak; in derselben Flüssigkeit wurde das Chlor bestimmt; es wurden 0,4918 Gramm Chlorsilber erhalten = 0,1216 Gramm Chlor = 25,76 pCt. Diese entsprechen 1,34421 Gramm des Eisendoppelsalzes, so dafs die übrigen 5,23409 Gr. desselben durch Sauerstoff, also durch 0,1068 Gramm Sauerstoff = 22,63 pCt. oxydirt sind; es ist dies sehr nahe das Verhältnifs von 1 Atom Chlor auf 4 Atome Sauerstoff (0,1216 : 0,1068 = 443,28 : 389,3), so dafs

also die entstandenen 2 Atome Manganoxydul mit 4 Atomen Sauerstoff und 1 Doppelatom Chlor zu $Mn^2 Cl O^6$ verbunden wären.

2. Versuch. In 0,4353 Gramm wurde der Mangangehalt ganz wie bei der Untersuchung der Uebermangansäure bestimmt; es wurden 0,243 Gramm Manganoxyduloxyd = 0,1752 Gramm Mangan = 40,24 pCt., die sich also mit 11,67 pCt. Sauerstoff zu 51,91 Manganoxydul verbinden, erhalten.

		berechnet	gefunden
2 At. Mangan . . .	689,36	39,78	40,24
1 At. Chlor	443,28	25,59	25,76
6 At. Sauerstoff . .	600,00	34,63	22,63 11,67
	1732,64	100,00	100,30

Nach dieser Zusammensetzung zu schliefsen, würde 1 Gramm der Substanz 14,1403 Gramm des Eisendoppelsalzes oxydiren; von verschiedenen Bereitungen habe ich das Product der Prüfung in dieser Beziehung unterworfen, und stets sehr annähernde Resultate erhalten.

0,4719 Gr. oxydirten	6,5783 Gr.	=	1 : 13,94;
0,5010 - -	7,1150 -	=	1 : 14,20;
0,250 - -	3,4740 -	—	1 : 13,91.

Dennoch ist wahrscheinlich die so erhaltene Substanz keine Verbindung von bestimmter Zusammensetzung, sondern nur eine Lösung der Chlorverbindung in der Uebermangansäure, indefs folgt doch aus diesen Versuchen, dafs die Chlorverbindung in ihrer Zusammensetzung der Uebermangansäure, nicht aber der

Mangansäure entspricht, also nicht etwa ein dem Chromacichlorid entsprechendes Manganacichlorid ist.

Die flüchtige Fluorverbindung, welche Wöhler (Poggendorfs Annalen. Bd. 9, S. 619) durch Uebergiefsen eines Gemenges von Flufsspath und übermangansaurem Kali mit Schwefelsäure als gelbes Gas erhielt, zeigt in ihren Eigenschaften eine vollständige Analogie mit der Chlorverbindung und hat unstreitig eine analoge Zusammensetzung.

Das übermangansaure Kali stellt man am leichtesten dar, indem man in ein schmelzendes Gemisch von 10 Theilen Kalihydrat und 7 Theilen chlorsaurem Kali allmählig 10 Theile fein gepulverten Braunstein einträgt, die Masse bei schwacher Rothgluth so lange erhitzt, bis sie bröcklig geworden ist, und sie nach dem Erkalten in einer grofsen Menge heifsen Wassers auflöst; sehr zweckmäfsig ist es, Kohlensäure in die Lösung zu leiten, um die Zerlegung des mangansauren Kalis vollständig zu bewirken und das freie Kali zu neutralisiren; die durch Concentriren der Lösung erhaltenen Krystalle müssen vom anhängenden Chlorkalium durch wiederholtes Umkrystallisiren befreit werden. Dafs beim Zusammenschmelzen von Mangansuperoxyd und Aetzkali sich auch ohne Zutritt des Sauerstoffes der Luft Mangansäure bildet, zeigte schon Mitscherlich; dasselbe folgt aus den Versuchen Beketoff's (Bullet de la soc. chim. de Paris, séance du 13. Mai 1859), nach welchen auch bei Sauerstoff-Gegenwart zunächst aus dem Mangansuperoxyd schon bei 130° Manganoxyd und Mangansäure wird ($3\,Mn\,O^2 = Mn^2\,O^3$ und $Mn\,O^3$), und erst nach Beendigung dieser Spaltung die

Sauerstoff-Absorption aus der Luft beginnt; wie lebhaft letztere ist, zeigen die Versuche Béchamp's (Annal. de chim. et phys. T. 57, p. 293), nach welchen auch bei raschem Zuleiten von Sauerstoffgas zu einem schwach rothglühenden Gemenge von Kalihydrat und Braunstein eine vollständige Absorption stattfindet.

Das übermangansaure Kali bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen übermangansauren Salze; der einzige Weg für dieselbe ist der von Mitscherlich angegebene: die Bildung des schwerlöslichen Silbersalzes durch Mischen warmer concentrirter Lösungen von übermangansaurem Kali und salpetersaurem Silberoxyd, und die Zerlegung des übermangansauren Silberoxyds durch die äquivalenten Mengen der Chlorverbindungen der übrigen Metalle. Stellt man auf diese Weise zunächst den übermangansauren Baryt dar, so kann man auch aus diesem durch Zerlegung mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen die übermangansauren Salze erhalten; direct übermangansauren Baryt aus dem mangansauren darzustellen, ist mit zu grofsen Schwierigkeiten verbunden; wie schon erwähnt, findet die Zerlegung des in Wasser suspendirten mangansauren Baryts durch Kohlensäure langsam und unvollkommen statt, auch wenn man das durch Fällen einer Lösung von mangansaurem Kali mit Chlorbaryum erhaltene Salz anwendet, und dann ist auch die Kohlensäure nicht ohne Wirkung auf die neutrale Lösung des übermangansauren Baryts. In guten und bestimmbaren Krystallen konnte auch ich nur das Silber-, Baryt-, Ammoniak- und Lithionsalz erhalten; die übrigen Salze sind aufserordentlich leicht löslich,

grofsentheils zerfliefslich, und bieten daher geringeres Interesse. Die Lösungen aller Salze mit Ausnahme derer der Alkalien ertragen das Kochen nicht, einige sogar nicht das Abdampfen bei erhöhter Temperatur im Wasserbade; die concentrirten Lösungen kann man daher nur durch allmählige Verdunstung über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zur Krystallisation bringen. Ein grofser Theil der Salze ist wasserhaltig; indefs kann die Bestimmung des Wassers, welche schon wegen der leichten Zerfliefslichkeit und der Unmöglichkeit, gute Krystalle zu erhalten, bei mehreren Salzen einige Schwierigkeit bietet, nicht direct durch Trocknen bei erhöhter Temperatur geschehen, weil sich dabei die Uebermangansäure zu leicht zersetzt.

Das *übermangansaure Silberoxyd* ist bereits von Mitscherlich beschrieben; es ist wasserfrei. 0,2435 Gr. oxydirten das Eisenoxydul aus 0,3001 Gramm Eisen, wonach sich der Gehalt an Uebermangansäure zu 0,1191 Gramm = 48,91 pCt. berechnet; die Bestimmung des Silbers ergab 0,1535 Gramm Chlorsilber = 0,1241 Gramm Silberoxyd = 50,96 pCt.

		berechnet	gefunden
AgO	= 1449,66	51,06	50,96
Mn^2O^7	= 1389,36	48,94	48,91
	2839,02	100,00	99,87

Uebermangansaures Natron. Die durch Zerlegung von übermangansaurem Silberoxyd mit Chlornatrium erhaltene Lösung giebt nur schwierig und bei grofser Concentration Krystalle, welche an der Luft rasch zerfliefsen, daher über Schwefelsäure auf einem Ziegelstein getrocknet wurden.

1. 0,296 Gr. dieser Krystalle oxydirten das Eisenoxydul aus 0,425 Gramm Eisen, = 0,1687 Gramm Uebermangansäure oder 56,99 pCt.

2. 0,532 Gramm oxydirten 0,768 Gramm zu Oxydul gelöstes Eisen, = 0,3048 Gramm Uebermangansäure oder 57,10 pCt.

3. 0,489 Gramm oxydirten 4,7859 Gramm schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak = 0,2714 Gr. Uebermangansäure oder 55,50 pCt.

4. 0,365 Gramm gaben nach Zersetzung mit Salzsäure und Fällen des Manganoxyduls mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak 0,1085 Gramm Chlornatrium, = 0,0575 Gramm Natron oder 15,75 pCt.

		berechnet		gefunden		
			1.	2.	3.	4.
NaO	= 387,44	15,80	—	—	—	15,75
Mn^2O^7	= 1389,36	56,66	56,99	57,10	55,50	—
$6HO$	= 675,00	27,54	—	—	—	—
	2451,80	100,00				

Die Lösung des übermangansauren Natrons verhält sich gegen Aetznatron beim Erhitzen ganz wie die des Kalisalzes gegen Aetzkali; unter Sauerstoffentwickelnng bildet sich eine Lösung von mangansaurem Natron, aus welcher ich indefs auch beim Abdampfen unter der Glocke der Luftpumpe das Salz nicht krystallisirt erhalten konnte.

Uebermangansaures Lithion krystallisirt leicht in gut ausgebildeten Krystallen; diese sind luftbeständig, bei 15° in 1,4 Theilen Wasser löslich.

1. 0,3655 Gramm oxydirten 3,948 Gramm schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak, = 0,2238 Gr. Uebermangansäure oder 61,23 pCt.

2. 0,1705 Gr. oxydirten 1,848 Gr. des Eisendoppelsalzes, = 0,1048 Gr. Uebermangansäure oder 61,46 pCt.

3. 0,159 Gr. oxydirten 1,7192 Gr. des Eisendoppelsalzes, = 0,0975 Gr. Uebermangansäure oder 61,32 pCt.

4. 0,247 Gramm wurden mit Salzsäure zersetzt, das Manganoxydul mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak gefällt und das Chlorlithium in schwefelsaures Salz verwandelt; es wurden erhalten 0,0751 Gr. = 0,0204 Gr. Lithion oder 8,26 pCt.

		berechnet	gefunden			
			1.	2.	3.	4.
LiO	186,89	8,301	—	—	—	8,26
Mn^2O^7	1389,36	61,71	61,23	61,46	61,32	—
$6\dot{H}O$	675,00	29,99	—	—	—	—
	2251,25	100,00				

Die Umwandlung in das mangansaure Salz erfolgt auch hier bei grofsem Ueberschufs von Aetzlithion.

Uebermangansaures Ammoniak ist dem Kalisalze isomorph, daher wie dieses, wasserfrei; es ist in 12,6 Theilen Wasser von 15° löslich.

1. 0,2785 Gr. oxydirten 3,9725 Gr. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak, = 0,2252 Gramm Uebermangansäure oder 80,87 pCt.

2. 0,3152 Gr. oxydirten 4,487 Gr. des Eisendoppelsalzes = 0,2544 Gr. Uebermangansäure oder 80,71 pCt.

		berechnet	gefunden	
			1.	2.
$\dot{N}H^3\dot{H}O$	325,06	18,96	—	—
Mn^2O^7	1389,36	81,04	80,87	80,71
	1714,42	100,00		

Uebermangansaurer Baryt ist, wie das Ammoniak-

salz, schon von Mitscherlich beschrieben; er ist wasserfrei, in 1,6 Theilen Wasser von 15° löslich.

1. 0,3615 Gramm oxydirten 3,7569 Gramm schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak = 0,213 Gramm Uebermangansäure oder 58,92 pCt., und lieferten 0,224 Gr. schwefelsauren Baryt = 0,1471 Gramm Baryt oder 40,70 pCt.

2. 0,2832 Gramm oxydirten 2,9393 Gramm des Eisendoppelsalzes = 0,1666 Gramm Uebermangansäure oder 58,85 pCt., und gaben 0,1758 Gramm schwefelsauren Baryt = 0,1155 Gramm Baryt oder 40,80 pCt.

		berechnet	gefunden	
			1.	2.
Ba O	957,32	40,79	40,70	40,80
$Mn^2 O^7$	1389,36	59,21	58,92	58,85
	2346,68	100,00	99,62	99,65

Die Lösung des Salzes, mit Barytwasser versetzt, giebt ebenso wie die mit Barytwasser gemischte Lösung von übermangansaurem Kali bei längerem Stehen mikroskopische Krystalle von mangansaurem Baryt.

Uebermangansaurer Strontian. Durch Zerlegung von übermangansaurem Silberoxyd mit Chlorstrontium erhält man die Lösung des Salzes, welche beim Abdampfen über Schwefelsäure keine gut ausgebildete Krystalle, sondern nur eine krystallinische, an der Luft rasch zerfliefsende Masse giebt. Von dieser oxydirten:

1. 0,5455 Gramm 0,7677 Gramm zu Oxydul gelöstes Eisen = 0,3047 Gramm Uebermangansäure oder 55,85 pCt.; sie lieferten 0,2513 Gramm schwefelsauren Strontian = 0,1416 Gramm Strontianerde oder 25,96 pCt.

2. 0,4075 Gramm 4,0992 Gramm schwefelsaures

Eisenoxydul-Ammoniak = 0,2324 Gramm Uebermangansäure oder 57,04 pCt.; sie gaben 0,1881 Gramm schwefelsauren Strontian = 0,10602 Gramm Strontianerde oder 26,02 pCt.

		berechnet	gefunden	
			1.	2.
Sr O	645,93	25,99	25,96	26,02
$Mn^2 O^7$	1389,36	55,89	55,85	57,04
4 HO	450,00	18,12	—	—
	2485,29	100,00		

Uebermangansaurer Kalk ist ebenso schwer krystallisirbar, wie das Strotiansalz, und ebenso zerfliefslich, wie dieses. Von der erhaltenen krystallinischen Masse oxydirten:

1. 0,2055 Gr. das Eisenchlorür aus 0,312 Gr. Eisen = 0,1238 Gramm Uebermangansäure oder 60,24 pCt.; sie gaben nach Entfernung des Eisens und Mangans durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak und Fällung des Kalks als oxalsauren Kalk durch Glühen desselben 0,0552 Gramm kohlensauren Kalk = 0,0309 Gramm Kalkerde oder 15,03 pCt.

2. 0,1805 Gr. das Eisenchlorür aus 0,2679 Gr. Eisen = 0,1063 Gramm Uebermangansäure oder 58,89 pCt.; sie gaben 0,048 Gr. kohlensauren Kalk = 0,02688 Gr. Kalkerde oder 14,88 pCt.

		berechnet	gefunden	
			1.	2.
Ca O	350,00	15,20	15,03	14,88
$Mn^2 O^7$	1389,36	60,35	60,24	58,89
5 HO	562,50	24,45	—	—
	2301,86	100,00		

Uebermangansaure Magnesia. Die durch Zersetzung von übermangansaurem Silberoxyd durch Chlormagnesium, oder von übermangansaurem Baryt durch schwefelsaure Magnesia erhaltene Lösung giebt deutliche, aber leicht zerfliefsliche Krystalle.

1. 0,1975 Gramm oxydirten 2,0608 Gramm schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak = 0,1168 Gramm Uebermangansäure oder 59,15 pCt.; sie lieferten nach Ausfällung des Eisens und Mangans durch Glühen der gefällten phosphorsauren Ammoniak-Magnesia 0,0590 Gr. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,02125 Gramm Magnesia oder 10,75 pCt.

2. 0,205 Gramm oxydirten 2,1190 Gramm des Eisendoppelsalzes = 0,12017 Gramm Uebermangansäure oder 58,62 pCt.

		berechnet	gefunden	
			1.	2.
Mg O	250,19	10,80	10,75	—
$Mn^2 O^7$	1389,36	60,03	59,15	58,62
6 HO	675,00	29,17	—	—
	2314,55	100,00		

Uebermangansaure Thonerde erhält man in Lösung, wenn man die Auflösungen äquivalenter Mengen von übermangansaurem Baryt und schwefelsaurer Thonerde mischt; beim Abdampfen indefs zersetzt sich die Uebermangansäure völlig. Ebenso verhält sich das

Uebermangansaure Eisenoxyd; man erhält es in Lösung durch Zerlegung von übermangansaurem Silberoxyd mit Eisenchloridlösung, welche frei von überschüssiger Salzsäure ist; beim gelinden Erwärmen schon beginnt die Zersetzung der Uebermangansäure.

Uebermangansaures Zinkoxyd krystallisirt wie das Magnesiasalz in deutlichen, aber sehr zerfliefslichen Krystallen.

1. 0,2891 Gramm oxydirten 2,7153 Gramm schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak = 0,15394 Gramm Uebermagansäure = 53,24 pCt.

2. 0,1535 Gramm wurden durch Salzsäure zerlegt, durch kohlensaures Natron Manganoxydul und Zinkoxyd gefällt, das Zink dann aus der essigsauren Lösung des Niederschlags als Schwefelzink abgeschieden; durch Lösen desselben in Salzsäure, Fällen mit kohlensaurem Natron und Glühen des kohlensauren Zinkoxyds wurden 0,0302 Gramm Zinkoxyd = 19,66 pCt. erhalten.

		berechnet	gefunden	
			1.	2.
Zn O	506,59	19,71	—	19,66
$Mn^2 O^7$	1389,36	54,03	53,24	—
6 HO	675,00	26,26	—	—
	2570,95	100,00		

Uebermangansaures Kobaltoxydul. Beim Mischen der Lösungen äquivalenter Mengen von übermangansaurem Baryt und schwefelsaurem Kobaltoxydul scheidet sich aufser dem schwefelsauren Baryt auch Kobaltoxydhydrat aus; beim Abdampfen der Lösung zersetzt sich die Uebermangansäure vollständig.

Uebermangansaures Nickeloxydul läfst sich durch vorsichtiges Eindampfen der Lösung, welche man durch Zersetzen des übermangansauren Baryts mit schwefelsaurem Nickeloxydul darstellt, krystallisirt erhalten. Die Krystalle zerfliefsen weniger leicht, wie das Zink- und Magnesiasalz, sind aber sehr leicht in Wasser löslich;

beim Abdampfen der Lösung im Wasserbade bei 100° findet stets eine theilweise Zerlegung der Uebermangansäure statt.

1. 0,500 Gramm oxydirten 4,7775 Gramm schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak = 0,2708 Gramm Uebermangansäure oder 54,17 pCt.

2. 0,417 Gramm oxydirten 3,9634 Gramm des Eisendoppelsalzes = 0,2247 Gramm Uebermangansäure oder 54,06 pCt.

3. 0,251 Gramm wurden mit Salzsäure zerlegt, Nickeloxydul und Manganoxydul durch kohlensaures Natron gefällt, der Niederschlag mit Schwefel und Soda geschmolzen, und das Schwefelmangan durch verdünnte Salzsäure ausgezogen. Aus dem Schwefelnickel wurden 9,0454 Gramm Nickeloxydul erhalten = 18,09 pCt.

		berechnet	gefunden		
			1.	2.	3.
Ni O	462,50	18,30	—	—	18,09
$Mn^2 O^7$	1389,36	55,42	54,17	54,06	—
6 HO	675,00	26,28	—	—	—
	2526,86	100,00			

Uebermangansaures Cadmiumoxyd krystallisirt nur schwierig, da es sehr leicht löslich ist, doch sind die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ziemlich luftbeständig. Das Eindampfen der Lösung mufs auch hier sehr vorsichtig geschehen.

1. 0,415 Gramm oxydirten 3,4398 Gramm schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak = 0,19503 Gramm Uebermangansäure oder 46,99 pCt.; das durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelcadmium gab nach dem Lösen in

Salpetersäure und Fällen mit kohlensaurem Natron durch Glühen des Niederschlags 0,1121 Gramm Cadmiumoxyd = 27,01 pCt.

2. 0,214 Gramm oxydirten 1,7367 Gramm des Eisendoppelsalzes = 0,09845 Gramm Uebermangansäure oder 46 pCt.; sie lieferten 0,0565 Gramm Cadmiumoxyd = 26,40 pCt.

		berechnet	gefunden	
			1.	2.
Cd O	800,00	26,87	27,01	26,40
$Mn^2 O^7$	1389,36	46,67	46,99	46,00
7 $\dot{H}O$	787,50	26,46	—	—
	2976,86	100,00		

Uebermangansaures Kupferoxyd krystallisirt, wie das Zink- und Magnesiasalz in deutlichen, aber sehr zerfliefslichen Krystallen.

1. 0,3056 Gramm oxydirten 2,653 Gramm schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak = 0,1504 Gramm Uebermangansäure oder 49,22 pCt.; das durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Schwefelkupfer lieferte 0,0546 Gr. Kupferoxyd = 17,70 pCt.

2. 0,146 Gramm oxydirten1,288 Gramm des Eisendoppelsalzes = 0,07302 Gramm Uebermangansäure oder 50,01 pCt.; sie lieferten 0,0262 Gramm Kupferoxyd = 17,94 pCt.

		berechnet	gefunden	
			1.	2.
Cu O	496,00	17,81	17,70	17,94
$Mn^2 O^7$	1389,36	49,88	49,22	50,01
8 $\dot{H}O$	900,00	32,31	—	—
	2785,36	100,00		

Uebermangansaures Quecksilberoxyd erhält man in Lösung durch Zersetzen von übermangansaurem Silberoxyd mit Quecksilberchlorid; beim Eindampfen indefs, selbst bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure, zersetzt sich das Salz fast vollständig, so dafs es nicht möglich war, es krystallisirt zu erhalten.

Reibt man äquivalente Mengen von übermangansaurem Silberoxyd und Chlorblei zusammen, so enthält die vom Niederschlage abgegossene Flüssigkeit kein Blei; sie ist also eine Lösung reiner Uebermangansäure; das Blei scheidet sich völlig als Bleisuperoxyd gemengt mit dem entstandenen Mangansuperoxyd ab.

Die Untersuchung der Uebermangansäure veranlafste mich zu einer näheren Untersuchung der blauen Verbindung, welche beim Mischen sehr verdünnter Lösungen von saurem chromsaurem Kali und freie Säure enthaltendem Wasserstoffsuperoxyd sich bildet. Barreswill (Joun. f. pract. Chem. Bd. 41, S. 393) folgert aus seinen Versuchen, welche auf der Bestimmung des Sauerstoffgases beruhen, welches durch eine gewogene Menge saures chromsaures Kali bei Gegenwart von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd entwickelt wird, für dieselbe eine der Uebermangansäure analoge Zusammensetzung, $Cr^2 O^7$. — Bei Anwendung concentrirter Lösungen findet bekanntlich eine lebhafte Entwickelung von reinem Sauerstoffgase statt, während sich die blaue Färbung fast gar nicht zeigt; bei weniger concentrirten Lösungen verschwindet letztere je nach dem Grade der Verdünnung mehr oder weniger rasch, bei Gegenwart

einer hinreichenden Menge Wasserstoffsuperoxyd bleibt nur ein Chromoxydsalz in der Lösung zurück, indem Chromsäure und Wasserstoffsuperoxyd gleichzeitig ihren Sauerstoff verlieren. Es ist dies eine der sogen. katalytischen Erscheinungen, welche auch Schönbein in seinen zahlreichen interessanten Beobachtungen über das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds näher verfolgt hat; er fand aufserdem (Journ. f. pract. Chem. Bd. 80, S. 257), dafs bei Anwendung völlig säurefreien Wasserstoffsuperoxyds und einer Chromsäurelösung, die frei von jeder anderen Säure ist, eine violette Lösung entsteht, welche durch Zusatz einer geringen Menge vieler unorganischen und organischen Säuren tief lasurblau, nach Zusatz einer Alkalilösung sofort wieder violett wird. Die Schwierigkeit einer Analyse der entstehenden Verbindung wegen der aufserordentlichen Leichtigkeit, mit welcher sich die wässrige Lösung zersetzt, hervorhebend, hält er es für möglich, dafs die violette Flüssigkeit eine Art chemischer Verbindung von Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd, die lasurblaue vielleicht eine Drillingsverbindung von Chromsäure, Wasserstoffsuperoxyd und der zugesetzten Säure sei.

Zur Ausführung meiner Versuche bediente ich mich eines Wasserstoffsuperoxyds, welches ich durch Eintragen von Baryumsuperoxyd in verdünnte Salzsäure und Ausfällen des Baryts durch Schwefelsäure erhielt.

Zunächst wiederholte ich die Versuche Barreswill's; zur Bestimmung des sich entwickelnden Sauerstoffgases benutzte ich einen ähnlichen Apparat, wie er ihn angegeben, einen Kolben von ungefähr $^1/_4$ Liter Inhalt, mit einer graduirten Glasglocke durch ein gebogenes

Rohr, welches bis oben in die Glocke hinaufragt, verbunden; die Glocke war durch Wasser abgesperrt; das Wasserstoffsuperoxyd wurde in grofsem Ueberschufs angewendet. In dem Maafse, wie die in dasselbe eingetragenen Krystalle des sauren chromsauren Kalis sich lösen, entstehen blaue Streifen in der Flüssigkeit, welche rasch unter Sauerstoffentwickelung wieder verschwinden; das Ablesen des entwickelten Gases geschah zweimal, zwei und sechs Stunden nach der völligen Lösung des Salzes; die Menge des Gases nahm in dieser Zwischenzeit nicht mehr zu.

1. Versuch. 0,512 Gramm saures chromsaures Kali lieferten, auf 0° und 760$^{mm.}$ berechnet, 124,3 C.C. Sauerstoffgas. Das chromsaure Salz giebt, wenn aus 2 Atomen Chromsäure unter Verlust von 3 Atomen Sauerstoff Chromoxyd entsteht, 0,0832 Gr. = 58,1 C.C. Sauerstoff ab (1 C.C. = 0,0014303 Gr. bei 0° und 760$^{mm.}$); bei dem Versuche ist also aufser diesen 3 Atomen noch etwas mehr, als 3 Atome erhalten.

2. Versuch. Aus 0,265 Gramm saurem chromsauren Kali wurden 64,2 C.C. Sauerstoff auf 0° und 760$^{mm.}$ berechnet, entwickelt, während das Salz allein 0,04309 Gramm = 30,1 C.C. entwickeln konnte.

3. Versuch. Aus 0,2746 Gramm saurem chromsauren Kali wurden 76 C.C. Sauerstoff entwickelt; das Salz konnte 0,0446 Gramm, = 31,2 C.C., liefern.

4. Versuch. Aus 0,3145 Gramm saurem chromsauren Kali wurden 84 C.C. Sauerstoff entwickelt; das Salz konnte allein 0,0511 Gramm, = 35,7 C.C., liefern.

Alle diese Versuche stimmen nicht mit dem von Barreswill angegebenen Resultate, nach welchem auf

1 Atom saures chromsaures Kali sich 4 Atome Sauerstoff entwickeln sollen, überein; es wurden stets mehr wie 6 Atome, aber ohne genaue Uebereinstimmung bei den verschiedenen Versuchen, erhalten, so dafs also 1 Atom des sauren chromsauren Salzes mehr wie 3 Atome Wasserstoffsuperoxyd zerlegte. Wenn man übrigens die von Barreswill erhaltene Sauerstoffmenge, 150—157 C.C. auf 0,5 Gramm saures chromsaures Kali, auf das atomistische Verhältnifs berechnet, so sind nicht, wie er angiebt, 4 Atome Sauerstoff auf ein Atom des chromsauren Salzes, sondern 8 Atome entwickelt; 0,5 Gramm saures chromsaures Kali würden bei Abgabe von 3 Atomen Sauerstoff 0,0813 Gr. desselben, = 56,8 C.C., entwickeln, so dafs 151,2 C.C. = 8 Atomen sein würden. Eine Zerlegung von 3 Atomen Wasserstoffsuperoxyd hätte man nach dem von Wöhler (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 91, S. 128) mitgetheilten Resultate, dafs auf 1 Atom Mangansuperoxyd 1 Atom Wasserstoffsuperoxyd zerlegt wird, erwarten sollen; auch Schönbein spricht (Journ. f. pract. Chem. Bd. 77, S. 136) dieselbe Vermuthung aus, dafs „der bei allen gegenseitigen Katalysen entbundene Sauerstoff zur Hälfte aus dem Wasserstoffsuperoxyd, zur Hälfte aus der anderen höheren Oxydationsstufe, der Uebermangansäure, dem Bleisuperoxyd u. s. w. stamme.“ Die Richtigkeit dieser Annahme mufste ich um so mehr, da sie nicht von allen Chemikern anerkannt wird, (s. Weltzien, Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 115, S. 127) zunächst ermitteln, um dann vielleicht dies abweichende Verhalten der Chromsäure erklären zu können; ich stellte daher einige Versuche über das Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds gegen die Ueber-

mangansäure an. Schönbein hat wiederholt (Journ. f. pract. Chem. Bd. 77, S. 131; Bd. 79, S. 68) auf die rasche Zersetzung derselben durch Wasserstoffsuperoxyd, auf ihre völlige Reduction zu Manganoxydul bei Gegenwart einer anderen Säure aufmerksam gemacht und nachgewiesen, dafs Wasser, in welchem nur ein Milliontel des Superoxyds enthalten ist, noch entfärbend auf ihre angesäuerte Lösung wirkt. Diese gegenseitige rasche Zersetzung hat er daher auch benutzt, um das bei Berührung von Wasser, Sauerstoff und mehreren Metallen, wie Zink, Cadmium, Kupfer, Blei sich bildende Wasserstoffsuperoxyd quantitativ zu bestimmen (Journ. f. pract. Chem. Bd. 79, S. 78); es ist durch die Schnelligkeit dieser Zersetzung und die aufserordentlichen färbende Kraft der Uebermangansäure auch ein Mittel gegeben, das Mengenverhältnifs der sich gegenseitig zersetzenden Verbindungen maafsanalytisch zu bestimmen.

Ich ermittelte zunächst den Gehalt einer verdünnten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd durch die Oxydationswirkung gegen eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak von bestimmtem Gehalt, indem ich, letztere im Ueberschufs anwendend, das nicht in Oxyd verwandelte Eisenoxydul mit einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali bestimmte; die Resultate verschiedener Versuche waren, wie sich erwarten liefs, völlig gleich. Die Lösung des Eisenoxydulsalzes enthielt in 1 C.C. 0,035 Gramm schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak = 0,005 Gramm Eisen, 1 C.C. derselben entsprach genau 1 C.C. der Lösung vom übermangansauren Kali; 1 C.C. der Lösung des Wasserstoffsuperoxyds oxydirte nach den angestellten Versuchen 1,47 C.C.

der Eisenoxydullösung. Beim Mischen der Lösungen des Wasserstoffsuperoxyds und des übermangansauren Kalis ergab sich nun, dafs 1 C.C. der ersteren auch 1,47 C.C. der letzteren vollständig entfärbte, dafs es hierbei völlig gleich sei, ob man erstere Lösung in letztere tröpfeln läfst, oder umgekehrt verfährt, ob man die Lösungen in der angegebenen Concentration oder noch verdünnter anwendet. Enthält die Wasserstoffsuperoxydlösung hinreichend freie Säure, so findet die Reduction der Uebermangansäure sogleich zu Manganoxydul statt, und der erste überschüssige Tropfen ihrer Lösung färbt die Flüssigkeit röthlich, während bei Gegenwart einer geringeren Menge Säure, also wenn die Wasserstoffsuperoxydlösung in die nicht angesäuerte Lösung des übermangansauren Kalis getröpfelt wird, sich zunächst eine niedere Oxydationsstufe des Mangans, wahrscheinlich Mangansuperoxydhydrat, ausscheidet; bei weiterem Zusatz der Wasserstoffsuperoxydlösung löst sich dieselbe leicht wieder, und es läfst sich dann der Punkt der Beendigung des Versuchs durch Zusatz von übermangansaurem Kali leicht treffen. Dieses Verhältnifs der beiden Lösungen beweist, dafs hier genau auf ein Atom Sauerstoff aus der Uebermangansäure ein Atom Sauerstoff aus dem Wasserstoffsuperoxyd entwickelt wird, dafs also ein Atom Uebermangansäure und 5 Atome Wasserstoffsuperoxyd sich gegenseitig zersetzen. Ein Versuch mit krystallisirtem übermangansaurem Kali bestätigte dies vollkommen; 0,5142 Gramm des Salzes, in Lösung mit etwas Schwefelsäure gemischt, erforderten 122,9 C.C. der Wasserstoffsuperoxydlösung bis zur eben eingetretenen Entfärbung; nach der obigen Feststellung des Ge-

halts der Lösung des Wasserstoffsuperoxyds (1 C. C. oxydirt 0,00735 Gramm zu Oxydul gelöstes Eisen, enthält also 0,002231 Gramm Wasserstoffsuperoxyd) würden auf die 0,5142 Gramm übermangansaures Kali 123,7 C.C. derselben (= 0,276 Gramm $\ddot{H}O^2$) erforderlich sein. —

Durch dieses Verhalten der beiden Verbindungen zu einander bietet sich ein einfacher Weg, den Gehalt einer Flüssigkeit an Wasserstoffsuperoxyd genau zu ermitteln, aufserdem das Verhalten desselben gegen andere höhere Oxydationsstufen festzustellen; man hat dieselben nur mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd zusammenzubringen und nach beendeter Zerlegung den Rest desselben zu bestimmen.

Auf diese Weise prüfte ich zunächst das Verhalten gegen Mangansuperoxydhydrat, dessen Zusammensetzung als $Mn\,O^2$, $\ddot{H}O$ vorher festgestellt war.

0,5287 Gramm dieses Mangansuperoxydhydrats zersetzten sich mit 77,2 C.C. der oben angewandten Wasserstoffsuperoxydlösung, diese enthalten 0,17223 Gramm $\ddot{H}O^2$; erfordert ein Atom Mangansuperoxyd ein Atom Wasserstoffsuperoxyd, so waren für 0,5287 Gramm des Hydrats 0,1709 Gramm des letzteren erforderlich.

0,217 Gramm Mangansuperoxydhydrat zerlegte sich mit 31,5 C.C. Wasserstoffsuperoxydlösung = 0,0703 Gr. $\ddot{H}O^2$, während sie nach der Berechnung 0,07017 Gramm erforderten.

Beide Versuche bestätigen vollkommen das Resultat der Untersuchungen Geuthers (Wöhler, a. a. O.), welcher die Sauerstoffmenge bestimmte, die auf eine durch die Analyse gefundene Menge Manganoxydul entwickelt war.

Zur Prüfung der Einwirkung auf Bleisuperoxyd stellte ich mir eine Lösung des Wasserstoffsuperoxyds durch Eintragen von Baryumsuperoxyd in überschüssige Essigsäure dar, um bei der Zerlegung ein leicht lösliches Bleisalz zu erhalten; eine salpetersaure Lösung würde ohne Zweifel dieselben Dienste geleistet haben. Da die Essigsäure auch concentrirt kaum merklich zersetzend auf die Uebermangansäure einwirkt, so läfst sich diese Lösung auch durch übermangansaures Kali titriren; sie enthielt im C. C. 0,0026 Gramm Wasserstoffsuperoxyd; das Bleisuperoxyd, in dieselbe eingetragen, löste sich unter lebhafter Sauerstoffentwickelung.

1. Versuch. 1,021 Gramm Bleisuperoxyd zerlegte 55,8 C.C. der Wasserstoffsuperoxydlösung = 0,14508 Gr. $\dot{H}O^2$, welche, wenn die Zerlegung Atom auf Atom erfolgt, 1,0198 Gramm Bleisuperoxyd zerlegen konnten.

2. Versuch. 1,834 Gramm Bleisuperoxyd zerlegte sich mit 99,3 C. C. der Wasserstoffsuperoxydlösung = 0,2528 Gramm $\dot{H}O^2$, welche 1,81628 Gramm Bleisuperoxyd zerlegen konnten.

3. Versuch. 0,886 Gramm Bleisuperoxyd zerlegten sich mit 47,9 C.C. der Wasserstoffsuperoxydlösung = 0,12454 Gramm $\dot{H}O^2$, welche 0,876 Gramm Bleisuperoxyd entsprechen. — Durch alle Versuche wird die Annahme Schönbein's, dafs bei diesen gegenseitigen Zerlegungen die Hälfte des Sauerstoffs aus dem Wasserstoffsuperoxyd, die andere Hälfte aus der Uebermangansäure, dem Mangansuperoxyd u. s. w. entwickelt wird, vollkommen bestätigt.

Zur Prüfung des Verhaltens der Chromsäure auf diesem Wege stellte ich mir eine Lösung von saurem

chromsauren Kali in dem Verhältnifs dar, dafs durch 1 C.C. derselben das Eisenoxydul in 1 C.C. der schon früher angewandten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak in Oxyd verwandelt wurde, die also im C.C. 0,00439 Gramm saures chromsaures Kali enthielt; es hätte bei diesem Gehalte auch 1 C.C. der früher angewandten Wasserstoffsuperoxydlösung (= 0,002231 Gramm $\dot{H}O^2$) 1,47 C.C. der Lösung des sauren chromsauren Kalis zerlegen müssen, wenn das bei der Uebermangansäure nachgewiesene Verhalten auch hier stattfindet; dies geschah indefs nicht; es wurde stets mehr Wasserstoffsuperoxyd zerlegt, aber bei den verschiedenen Versuchen nicht übereinstimmende Mengen, sondern auf 1 Atom saures chromsaures Kali 3,2—4,2 Atome Wasserstoffsuperoxyd. — Dieses abweichende Verhalten der Chromsäure würde dadurch erklärbar, dafs die zuerst entstehende blaue Verbindung in der That eine höhere Oxydationsstufe des Chroms, z. B. Cr^2O^7 wäre, wie es Barreswill annahm, von welcher dann ein Atom zu seiner Zerlegung wieder 4 Atome Wasserstoffsuperoxyd nöthig hätte, um Chromoxyd, Wasser und Sauerstoff zu liefern. Würde sämmtliche Chromsäure zuerst in diese Verbindung umgewandelt, so würden auf 1 Atom saures chromsaures Kali 5 Atome Wasserstoffsuperoxyd zu ihrer Bildung und Zerlegung erforderlich sein; nach meinen Versuchen, bei welchen die Zahl der Atome des Wasserstoffsuperoxyds allerdings bis auf 4,2 stieg, wird dies nicht vollständig erreicht; es würde dann anzunehmen sein, dafs ein Theil der Chromsäure sogleich zerlegt wird; sehr genau indefs stimmen die Resultate der Untersuchungen Barres-

wills mit obiger Ansicht; von den 8 Atomen Sauerstoff, welche er erhielt, waren 3 Atome aus dem sauren chromsauren Salze, 5 Atome aus dem Wasserstoffsuperoxyd entwickelt.

Nach den weiteren Beobachtungen Barreswills (a. a. O.) gelingt es, durch vorsichtiges, jede heftige Erschütterung vermeidendes Mengen sehr verdünnter Lösungen von saurem chromsauren Kali und Wasserstoffsuperoxyd die blaue Färbung hervorzubringen, ohne dafs man im ersten Augenblick eine Sauerstoffentwicklung wahrnimmt, beim Schütteln der Mischung mit Aether nimmt derselbe vollständig die blaue Verbindung auf; beim Verdampfen des Aethers bei niederer Temperatur hinterläfst diese Lösung, welche weit beständiger, als die wässrige ist, unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung nur Chromsäure ohne Spur von Chromoxyd; beim Schütteln mit überschüssigem Aetzkali oder der Lösung einer anderen starken Basis entfärbt sich der Aether, und es bildet sich ein chromsaures Salz unter lebhafter Sauerstoffentwicklung; nur die in Aether löslichen organischen Basen, wie Chinin, Strychnin fällen eine schmutzig violette, ebenfalls sehr unbeständige Verbindung, die aber die Annahme gestattet, dafs hier eine eigenthümliche, wenn auch leicht zersetzbare Säure vorhanden sei, welche die Färbung hervorbringt und mit dem Chinin u. s. w. verbunden im Niederschlage enthalten ist. Dafs beim Zusatz einer sehr geringen Menge Alkali die wässrige Lösung sich violett färbt, ohne sich zu zersetzen, hat, wie erwähnt, auch Schönbein beobachtet. Ein Salz darzustellen, in welchem die Bestimmung des Chroms und Sauerstoffs auszuführen ist, ist daher nicht möglich; wohl aber bietet uns das

Verhalten der blauen ätherischen Lösung die Möglichkeit, das Verhältnifs, in welchem Chrom und Sauerstoff in ihr enthalten sind, zu bestimmen. Schüttelt man sie mit einer sauren Eisenoxydullösung, so entfärbt sie sich sofort; die wässrige Flüssigkeit enthält Chromoxydsalz, Eisenoxydsalz und das überschüssige Eisenoxydul; schüttelt man die ätherische Lösung mit verdünnter Kalilauge, bewirkt also durch Bildung eines chromsauren Salzes unter Entwickelung des überschüssigen Sauerstoffs ihre Entfärbung, oder läfst man durch freiwillige Verdunstung des Aethers sich die Verbindung in Chromsäure und Sauerstoff zersetzen, so kann nun durch die Oxydationswirkung auf Eisenoxydullösung der Gehalt an Chromsäure ermittelt werden, eine Vergleichung beider Versuche zeigt also das relative Verhältnifs der Sauerstoffmengen in der blauen Verbindung und in der Chromsäure. Zu diesem Zwecke stellte ich mir gröfsere Mengen der blauen ätherischen Lösung dar, mit der Vorsicht, beim Mischen der zwei Lösungen die des sauren chromsauren Kalis im Ueberschufs anzuwenden, um eine Lösung vom Wasserstoffsuperoxyd im Aether zu verhüten; die abgegossene ätherische Lösung schüttelte ich dann noch einmal mit reinem Wasser; von den bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Producten unterwarf ich stets gleiche Mengen gleich nach ihrer Bereitung der Prüfung auf die angegebene Weise. Um beim Zurücktritiren des noch vorhandenen Eisenoxyduls mit übermangansaurem Kali jeder störenden Wirkung des Aethers auf letzteres Salz zu entgehen, erhitzte ich die Flüssigkeiten nach Zusatz des Eisenoxydullösung bis zur vollständigen Verdunstung desselben.

1. Versuchsreihe.

50 C.C. der blauen Flüssigkeit oxydirten	23,3 C.C.	Eisenoxydullösung,
50 C.C. der blauen Flüssigkeit oxydirten	23,4 C.C.	„
50 C.C. der blauen Flüssigk., mit Kalilösung behandelt, oxydirten	17,2 C.C.	„
50 C.C. ebenso behandelt, oxydirten	17,1 C.C.	„

Die so oxydirten Mengen stehen sehr nahe im Verhältnifs, wie 3 zu 4 (17,15 : 23,35 = 3 : 4,08).

2. Versuchsreihe.

50 C.C. der blauen Flüssigkeit oxydirten	23,95 C.C.	Eisenoxydullösung,
50 C.C. der blauen Flüssigk., mit Kalilösung behandelt, oxydirten	17,7 C.C.	„

Auch hier findet das Verhältnifs von 3 zu 4 sehr annähernd statt (17,7 : 23,95 = 3 : 4,06).

3. Versuchsreihe.

50 C.C. der blauen Flüssigkeit oxydirten	18,4 C.C.	Eisenoxydullösung,
50 C.C. der blauen Flüssigkeit oxydirten	18,5 C.C.	„
50 C.C. der blauen Flüssigk., mit Kalilösung behandelt, oxydirten	14,2 C.C.	„
50 C.C. ebenso behandelt, oxydirten	14,3 C.C.	„
50 C.C. durch freiwilliges Verdunsten des Aethers in Chromsäurelösung verwandelt, oxydirten .	13,9 C.C.	„

Obiges Verhältnifs der Sauerstoffmengen bestätigt sich auch hier (14 : 18,45 = 3 : 3,95). Da die Chromsäure nun durch Eisenoxydul zu Chromoxyd reducirt wird, also 2 Atome Chromsäure 3 Atome Sauerstoff abgeben, so machen es alle Resultate im höchsten Grade wahrscheinlich, dafs in der That die blaue Lösung eine Ueberchromsäure enthalte, zusammengesetzt nach der Formel Cr^2O^7; ein Gehalt an Schwefelsäure oder Salzsäure, welche aus der Wasserstoffsuperoxydlösung herrühren konnten, war in der auf angegebene Weise bereiteten ätherischen Lösung nicht nachzuweisen; beim Schütteln derselben mit Lösungen von salpetersaurem Baryt und salpetersaurem Silberoxyd, welche mit Salpetersäure angesäuert waren, trübten sich diese durchaus nicht. Welch' geringe Menge der blauen Verbindung übrigens genügt, eine grofse Menge Aether bis zur Undurchsichtigkeit azurblau zu färben, zeigen obige Versuche gleichfalls; in 50 C.C. der concentrirtesten angewandten Flüssigkeit, welche schon in dünnen Schichten undurchsichtig war, waren nur 0,1159 Gramm Cr^2O^7 enthalten. Dafs die Ueberchromsäure nicht oxydirend auf den Aether wirkt, erscheint dadurch weniger auffallend, dafs auch die Chromsäure nicht auf ihn einwirkt. Mit der Uebermangansäure zeigt sie insofern eine Analogie, als auch hier überschüssiges Alkali, wenn auch in der kleinsten Menge, ihre Zersetzung in Chromsäure und Sauerstoff veranlafst. Eine genaue Beobachtung des Verhaltens gegen Kalilösung zeigt dies leicht; schüttelt man die intensiv gefärbte ätherische Lösung mit einer solchen Menge sehr verdünnter Kalilösung, dafs die ätherische Schicht noch schwach blau erscheint, so hat die

wässrige Flüssigkeit, die sich völlig neutral gegen Lakmuspapier verhält, eine eigenthümlich braunviolette, sowohl von der der Lösungen des einfach, wie des zweifach chromsauren Kalis sehr verschiedene, intensive Färbung, die auch ziemlich constant ist; die hierzu erforderliche Kalimenge richtet sich nach dem Gehalt der ätherischen Lösung an der blauen Verbindung; läfst man dann noch mehr verdünnte Kalilösung eintröpfeln, so geht die Färbung allmählig in die hellgelbe der Lösung des einfach chromsauren Kalis über, während aus der ganzen Flüssigkeit sich Bläschen von Sauerstoffgas entwickeln.

Die blaue Farbe würde also der Lösung der freien Säure, die braunviolette der ihrer Verbindungen zukommen; dem entsprechend erhielt ich auch beim Mischen einer Chromsäurelösung, welche aus Chromsuperfluorid bereitet und frei von anderen Säuren war, mit einer Wasserstoffsuperoxydlösung, welche gleichfalls keine freie Säure enthielt, sogleich eine blaue Flüssigkeit; Aether mit derselben geschüttelt färbte sich blau. — Nach Storer's Versuchen (Journ. f. pract. Chem. Bd. 80, S. 44) ist die färbende Kraft der Ueberchromsäure so grofs, dafs beim Schütteln einer Lösung von einem Theil sauren chromsauren Kalis in 30,000 bis 40,000 Theilen Wasser mit Wasserstoffsuperoxyd enthaltendem Aether die blaue Färbung des Aethers noch erkennbar ist; er empfiehlt dieselbe daher als sehr empfindliche und charakteristische Reaction auf Chromsäure.

Die Verbindungen des Chroms mit dem Sauerstoff bieten hiernach eine vollkommene Analogie mit den Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff dar; wenn das basische chromsaure Chromoxyd $Cr^2 O^3$, $Cr O^3$ nach

Krüger's Versuchen in der That für Chromsuperoxyd ($Cr^3O^6 = 3CrO^2$) zu halten ist, so entspricht jeder Oxydationsstufe des Mangans auch eine Oxydationsstufe des Chroms.

Hinsichtlich der Zerlegung höherer Oxydationsstufen durch Wasserstoffsuperoxyd bemerke ich noch, dafs die Erklärung Weltziens für dieselbe, dafs bei Gegenwart von Salzsäure zunächst aus dieser durch das Mangansuperoxyd u. s. w. Chlor gebildet werde, und dieses dann auf das Wasserstoffsuperoxyd wirke, namentlich für die Zerlegung der unterchlorigsauren Salze genügt; bei Versuchen fand ich, dafs eine Lösung von Chlorkalk mit Wasserstoffsuperoxyd sich so zerlegt, dafs auf 1 Atom unterchlorigsauren Kalk 4 Atome Sauerstoff entwickelt wurden; CaO, ClO und CaCl und $2SO^3 = 2CaO, SO^3$ und 2Cl; letztere 2 Atome Chlor wirken dann auf 2 Atome Wasserstoffsuperoxyd und entwickeln die 4 Atome Sauerstoff aus diesen. Für die übrigen Zerlegungen, wie die der Uebermangansäure, ist die Gegenwart von Salzsäure gar nicht nothwendig; jede andere freie Säure, wie Salpetersäure, Essigsäure, bewirkt dasselbe.

lich, den Sauerstoffgehalt genau zu bestimmen, und so stellte sich die Zusammensetzung der Mangansäure = $Mn\,O^3$, der Uebermangansäure = $Mn^2\,O^7$ heraus; der Uebergang der ersteren in die letztere findet dann nach der Formel

$$3\,Mn\,O^3 = Mn^2\,O^7 \text{ und } Mn\,O^2,$$

der Uebergang letzterer in die erstere nach der Formel

$$KO \text{ und } KO,\,Mn^2\,O^7 = 2\,KO,\,Mn\,O^3 \text{ und } O$$

statt.

Das übermangansaure Kali selbst eignet sich zur genauen Analyse am besten; seine Schwerlöslichkeit macht es möglich, es durch Umkrystallisiren völlig rein zu erhalten, vorausgesetzt, dafs man bei der Darstellung nach der von Wöhler angegebenen Methode, aus Braunstein, Aetzkali und chlorsaurem Kali, hinreichend lange erhitzt hat, weil bei Gegenwart von überchlorsaurem Kali dieses, als dem übermangansauren Salze isomorph, in jedem Verhältnifs mit demselben zusammenkrystallisirt (Wöhler, Poggendorf's Ann., Bd. 27, S. 627). Das Salz ist wasserfrei, ist aber, um es vom Decrepitationswasser zu befreien, vor der Analyse vollständig bei 100° zu trocknen.

Zur Bestimmung des Mangans und des Kali's wurden 1,3539 Gramm des Salzes durch Salzsäure zerlegt, das Mangan durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmangan gefällt, dieses in Salzsäure gelöst, und die kochende Lösung mit kohlensaurem Natron gefällt; das durch Glühen des Niederschlages erhaltene Manganoxyduloxyd wog 0,661 Gramm = 0,4765 Gramm Mangan oder 35,194 pCt. Das Kali wurde in der vom Schwefelmangan abfiltrirten Flüssigkeit durch Ein-

dampfen und Glühen als Chlorkalium bestimmt; das Gewicht desselben betrug 0,637 Gramm = 0,4022 Gramm Kali oder 29,706 pCt.

2. Versuch. 1,523 Gramm übermangansaures Kali, auf dieselbe Weise behandelt, gaben 0,735 Gramm Manganoxyduloxyd = 0,5299 Gramm Mangan oder 34,79 pCt. und 0,717 Gramm Chlorkalium = 0,4529 Gramm Kali oder 29,74 pCt.

Um den Sauerstoffgehalt zu bestimmen, besitzen wir jetzt noch einfachere Methoden, als die von Mitscherlich angewandte; sie beruhen entweder auf der kräftig oxydirenden Wirkung der Uebermangansäure, indem dieselbe $^5/_7$ ihres Sauerstoffgehalts an oxydirbare Körper abgiebt und ein Manganoxydulsalz bildet, oder darauf, dafs die höheren Oxydationsstufen des Mangans mit starker Salzsäure erwärmt, so viel Atome Chlor entwickeln, als Atome Sauerstoff über ein Atom auf ein Atom Mangan sich darin finden. Im letzteren Falle leitet man das Chlor nach der von Bunsen angegebenen Methode in eine Lösung von Jodkalium und bestimmt das freigewordene Jod mit schwefliger Säure, oder, wie von Mohr vorgeschlagen ist, in eine Lösung von arsenigsaurem Natron und bestimmt die überschüssige arsenige Säure durch Jodlösung. Im ersteren Falle kann das von Marguerite empfohlene Eisenoxydul, und zwar entweder in frisch bereiteter Lösung von metallischem Eisen in Schwefelsäure, oder als schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak, welches Mohr vorschlägt, angewendet werden; in der That hat dieses Salz durch seine aufserordentliche Beständigkeit grofse Vorzüge vor dem Eisen, welches den unvermeidlichen Kohlenstoffgehalt und die

Umständlichkeit des jedesmaligen Auflösens gegen sich hat; — ebenso wie das Eisenoxydul läfst sich das von Hempel nachgewiesene Verhalten von Oxalsäure in angesäuerter Lösung gegen Uebermangansäure als genaues Bestimmungsmittel des Sauerstoffs gebrauchen. Diese Oxydationswirkung gegen Eisenoxydul und gegen Oxalsäure sind die beiden gewöhnlichen Wege zur Feststellung des Titers einer Chamäleon-Lösung, und sie benutzte ich auch zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes des reinen Salzes.

Bei Einwirkung von Eisenoxydul auf Uebermangansäure oder Mangansäure entstehen stets Eisenoxyd und Manganoxydul, und zwar ist

1. $\dot{K}\dddot{M}n$ und $10\dot{F}e\ddot{S}$ und $8\ddot{S} = 5\ddot{F}e\ddot{S}^3$ und $\dot{K}\ddot{S}$ und $2\dot{M}n\ddot{S}$;

es oxydiren also 1978,22 Th. übermangansaures Kali 3500 Th. zu Oxydul gelöstes Eisen, und es entspricht 1 Th. der Manganverbindung = 1,7693 Th. Eisen oder 12,385 Th. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak;

2. $\dot{K}\ddot{M}n^2$ und $8\dot{F}e\ddot{S}$ und $6\ddot{S} = 4\ddot{F}e\ddot{S}^3$ und $\dot{K}\ddot{S}$ und $2\dot{M}n\ddot{S}$;

es oxydiren also 1878,22 Th. saures mangansaures Kali 2800 Th. zu Oxydul gelöstes Eisen, und es entspricht 1 Th. der Manganverbindung = 1,4908 Th. Eisen oder 10,4356 Th. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak.

Oxalsäure wirkt auf Uebermangansäure oder Mangansäure bei Gegenwart einer hinlänglichen Quantität Schwefelsäure und etwas erhöhter Temperatur auf folgende Weise:

1. $\dot{K}\dddot{M}n$ und $5\ddot{C}$ und $3\ddot{S} = \dot{K}\ddot{S}$ und $2\dot{M}n\ddot{S}$ und $10\ddot{C}$;

es oxydiren also 1978,22 Th. übermangansaures Kali 3937,5 Th. krystallisirte Oxalsäure, oder ein Theil der Manganverbindung = 1,9904 Th. Oxalsäure;

2. $\dot{K}\,\ddot{M}n^2$ und $4\ddot{C}$ und $3\ddot{S}$ = $\dot{K}\,\ddot{S}$ und $2\dot{M}n\,\ddot{S}$ und $8\ddot{C}$;

es oxydiren also 1878,22 Th. saures mangansaures Kali 3150 Th. krystallisirte Oxalsäure, oder ein Theil der Manganverbindung 1,6771 Th. Oxalsäure.

Bei beiden Oxydationswirkungen ist der Unterschied zwischen den Mengen von Eisenoxydul oder Oxalsäure, welche durch übermangansaures Kali, und denen, welche durch saures mangansaures Kali oxydirt werden, so grofs, dafs durch dieselben sicherer Aufschlufs über die Zusammensetzung des Salzes erhalten werden mufs. — Die Lösung desselben wurde in dem einen Falle mit einer überschüssiges Eisenoxydul enthaltenden, frisch bereiteten Lösung von metallischem Eisen in Schwefelsäure, oder von reinem oxydfreien schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, beide mit hinreichend überschüssiger Schwefelsäure versetzt, gemischt, und dann das noch vorhandene Eisenoxydul durch eine Lösung von übermangansaurem Kali, deren Gehalt durch Eisen sowie durch Oxalsäure genau so festgestellt war, dafs 1 C.C. 0,005 Gramm Eisen oder 0,035 Gramm schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak entsprach, bestimmt; — in dem anderen Falle wurde sie mit einer Lösung von überschüssiger Oxalsäure, die mit etwas conc. Schwefelsäure versetzt und gelinde erwärmt war, gemischt, und nach vollständiger Entfärbung die nicht oxydirte Oxalsäure durch die auch bei dem anderen Versuche angewandte Lösung von übermangansaurem Kali, von welcher also

1 C.C. 0,005625 Gramm krystallisirter Oxalsäure entsprach, bestimmt.

1. Versuch. Eine Lösung von 0,404 Gramm übermangansaurem Kali wurde zu einer Lösung von 5,5 Gr. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak hinzugesetzt; zur völligen Oxydation des Eisenoxyduls waren noch 15 C.C. der auf 0,035 Gramm des Doppelsalzes titrirten Lösung von übermangansaurem Kali erforderlich, so dafs also 4,975 Gramm des Doppelsalzes durch die angewandten 0,404 Gramm oxydirt waren; es entspricht dies für 1 Theil übermangansaures Kali 12,3118 Theilen des Eisenoxydulsalzes.

2. Versuch. 2,2483 Gramm übermangansaures Kali oxydirten das aus 3,9585 Gramm Eisen durch Lösen in Schwefelsäure erhaltene Eisenoxydul. 2,2483 : 3,9585 = 1 : 1,7606.

3. Versuch. 0,325 Gramm übermangansaures Kali oxydirten 0,6445 Gramm krystallisirte Oxalsäure; 0,325 : 0,6445 = 1 : 1,983.

4. Versuch. 0,413 Gramm übermangansaures Kali oxydirten 0,8205 Gramm Oxalsäure; 0,413 : 0,8205 = 1 : 1,9867.

Bei allen Versuchen entspricht die oxydirte Menge Eisenoxydul oder Oxalsäure der, welche nach der Berechnung oxydirt werden konnte, wenn das Salz übermangansaures Kali ist.

Auf die Beständigkeit einer aus krystallisirtem übermangansauren Kali bereiteten Werthflüssigkeit hat bereits Luboldt (Journ. für prakt. Chemie Bd. 77, S. 315) aufmerksam gemacht; sie hält sich in verschlossenen Gefäfsen Jahre lang, ohne ihren Titer zu verändern.

Ganz anders verhält sich die freies Kali enthaltende Lösung; es findet bekanntlich eine fortwährende Aenderung des Gehalts derselben statt; in der Kälte langsam, beim Erhitzen rascher tritt durch verschiedene Farbennüancen ein allmähliger Uebergang der rothen Farbe in die grüne ein und sofort zeigt sich diese Farbenänderung, wenn man eine sehr verdünnte Lösung in concentrirte Kalilauge tröpfelt; sowohl der bedeutende Ueberschufs von Alkali, als auch wahrscheinlich ein geringer Gehalt der Kalilauge an organischer Substanz ist hier die Ursache. Concentrirtere Lösungen zeigen sich gegen Kali beständiger; so hat eine solche mit einer bedeutenden Menge Kali versetzte Lösung nach zehnwöchentlichem Stehen ihre Farbe nicht geändert; auch ein Zusatz von Mangansuperoxydhydrat, welches nach Thénard (Comptes rendus T. 42, S. 382) die Aenderung beschleunigt, zeigte sich ohne Wirkung. Eine gesättigte Lösung kann sogar mit Kalilauge von 1,33 spec. Gew. einige Zeit gekocht werden; bei längerem Kochen, also bei gröfserer Concentration der Flüssigkeit (nach Thénard über 130°) erfolgt die Farbenänderung rasch unter lebhafter Sauerstoff-Entwickelung (s. auch Luboldt a. a. O.). Eine Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat findet hier, bei völligem Abschlufs von organischen Substanzen, nicht im mindesten statt; beim Erkalten der rückständigen Flüssigkeit scheidet sich ein krystallinisches Pulver aus, welches sich nach Zusatz von Wasser mit intensiv grüner Farbe vollständig löst. Die Sauerstoffmenge, welche sich bei dieser Operation entwickelt, wurde durch folgende Versuche festgestellt.

1. Versuch. 2,0157 Gramm übermangansaures Kali in der geringsten Menge Wasser gelöst, und mit Kalilauge gekocht, bis die Farbenänderung eingetreten war, gab eine Lösung, welche 19,893 Gramm schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak oxydirte; 2,0157 Gramm übermangansaures Kali oxydiren 24,9644 Gramm des Eisendoppelsalzes; die Differenz zwischen dieser und der nach dem Kochen mit Kali oxydirten Menge, = 5,0714 Gramm ist sehr nahe der fünfte Theil von 24,9644 Gramm. Von den 5 Atomen Sauerstoff, welche in der Uebermangansäure die Oxydation bewirken, ist also 1 Atom entwichen.

2. Versuch. 1,4975 Gramm übermangansaures Kali wurden wie beim vorigen Versuche mit Kalilauge erhitzt, indefs so, dafs das Sauerstoffgas über Wasser aufgefangen und gemessen werden konnte. Es wurden, auf 0° und 760$^{mm.}$ Barometerhöhe berechnet, 52,27 C.C. Sauerstoffgas = 0,0749 Gramm statt 0,0757 Gramm, welche einem Atom entsprechen, (1978,22 : 100 = 1,4975 : 0,0757) erhalten. Die Lösung des Rückstandes oxydirte 14,790 Gramm schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak. 1,4975 Gramm übermangansaures Kali oxydiren 18,5465 Gramm Eisendoppelsalz; die Differenz zwischen dieser und der nach dem Kochen mit Kali oxydirten Menge, = 3,7565 Gramm, ist fast genau der fünfte Theil von den 18,5465 Gramm.

3. Versuch. 1,258 Gramm übermangansaures Kali, ebenso wie beim 2. Versuche behandelt, lieferten 43,5 C.C. Sauerstoffgas bei 0° und 760$^{mm.}$ = 0,06236 Gramm statt 0,0636 Gramm, welche einem Atom entsprechen. Die Lösung des Rückstandes, in eine überschüssige

Schwefelsäure enthaltende Oxalsäurelösung gegossen, oxydirte 1,998 Gramm dieser Säure; obige 1,258 Gramm übermangansaures Kali oxydiren 2,5039 Gramm Oxalsäure, die Differenz zwischen dieser und der beim Versuche oxydirten Menge, = 0,5059 Gramm ist fast genau der fünfte Theil von den 2,5039 Gramm.

Das erwähnte bei dieser Operation sich abscheidende krystallinische Pulver läfst sich, aus der Flüssigkeit herausgenommen, auf einem Ziegelsteine unzersetzt trocknen. Es ist reines mangansaures Kali, wie sich aus folgenden Sauerstoffbestimmungen ergiebt.

1. Versuch. 0,1858 Gramm des Salzes, in sehr verdünnter Kalilauge gelöst, oxydirten 1,4575 Gramm schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak.

$\dot{K}\ddot{Mn}$ und 4 $\dot{Fe}\ddot{S}$ und 4 $\ddot{S}$ = $\dot{K}\ddot{S}$ und $\dot{Mn}\ddot{S}$ und 2 $\ddot{Fe}\ddot{S}^3$;

es ist also hier das Verhältnifs 1233,54 ($\dot{K}\ddot{Mn}$) : 1400 (4 Fe) = 0,1858 : 0,2108 Gramm Eisen oder 1,4756 Gramm des Eisendoppelsalzes.

2. Versuch. 0,1535 Gramm des Salzes oxydirten 0,1937 Gramm Oxalsäure;

$\dot{K}\ddot{Mn}$ und 2 $\ddot{C}$ und 2 $\ddot{S}$ = $\dot{K}\ddot{S}$ und $\dot{Mn}\ddot{S}$ und 4 $\ddot{C}$;

es oxydiren also 1233,54 Th. mangansaures Kali 1575 Th. kryst. Oxalsäure, oder 0,1535 Gramm des Salzes 0,1959 Gramm der Säure.

Das mangansaure Kali ist in der concentrirten Kalilauge schwer löslich, daher seine reichliche Abscheidung bei der Reduction des übermangansauren Salzes, welche so einen leichten Weg, sich das reine Salz auch in gröfserer Menge darzustellen, bietet. Beim Abdampfen der mit verdünnter Kalilauge bereiteten Lösung unter